

Family list

1 family member for: **JP8330073**

Derived from 1 application

1 ORGANIC LUMINOUS ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Inventor: INABA RITSUO; SUGIURA HISANORI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

EC:

IPC: H05B33/14; C09K11/06; H01L51/50 (+7)

Publication info: JP8330073 A - 1996-12-13

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

ORGANIC LUMINOUS ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP8330073

Publication date: 1996-12-13

Inventor: INABA RITSUO; SUGIURA HISANORI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: H05B33/14; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12;
H05B33/14; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12;
(IPC-1-7): H05B33/14; C09K11/06

- european:

Application numbers: JP19950160402 19950627

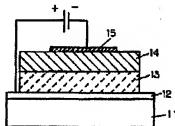
Priority number(s): JP19950160402 19950627; JP19950067727 19950327

Report a data error here

Abstract of JP8330073

PURPOSE: To prevent deterioration of a recoupling portion by using an AlZn alloy or a MgAlZn alloy for a negative electrode injecting a current into an organic luminous element.

CONSTITUTION: An ITO electrode 12 is provided on a glass substrate 11 as a positive electrode, and an organic material hole transportation material 13 and an electron transportation material are provided on it by a vapor deposition method or an immersion method. A negative electrode injecting a current into an organic luminescent element is provided on it, and a binary alloy or a ternary alloy, e.g. an AlZn alloy or a MgAlZn alloy, is used for the material. When Al and Mg are used, the Al component is set to 20-50% of the sum of Al and Mg. An alkaline metal, e.g. sodium, and an alkaline earth metal, e.g. magnesium, are used as a metal injecting a current into the organic material and having a small work function for the material of the negative electrode 15. The luminous region can be expanded from a single plane to a three-dimensional region, the luminous density of the luminous region is reduced, and the life characteristic is improved.



特開平8-330073

(43) 公開日 平成8年(1996)12月19日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全6頁)

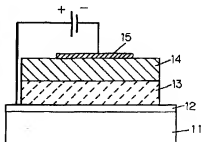
(21) 出願番号	特願平7-160402	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)6月27日	(72) 発明者	篠薙 俊夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-67727	(72) 発明者	杉浦 久則 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)3月27日	(74) 代理人	弁理士 阪本 智之 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 有機発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 基板と基板上に形成された透明電極と透明電極上に形成された有機材料からなるホール輸送材料層及び電子輸送材料層と、ホール輸送材料層または電子輸送材料層上に形成された電極とを有する有機発光素子において、有機発光素子に電流を注入する電極に A l Z n 合金または Mg A l Z n 合金を用い、さらには電極の上または内部に A u、P t または P d を形成する。

【効果】 本発明の電極組成により有機発光素子内部への酸化を防止して境界面のイオン化ポテンシャルの増加をなくし、結果的には有機発光素子の寿命を長くすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、前記基板上に形成された陰極側電極と、前記陰極側電極上に形成された有機材料からなるホール輸送材料層及び電子輸送材料層と、前記ホール輸送材料層または電子輸送材料層上に形成された陰極側電極とを有する有機発光素子であって、前記有機発光素子に電流を注入する前記陰極側電極にAl-Zn合金またはMg-Al-Zn合金を用いたことを特徴とする有機発光素子。

【請求項2】基板と、前記基板上に形成された陰極側電極と、前記陰極側電極上に形成された有機材料からなるホール輸送材料層及び電子輸送材料層と、前記ホール輸送材料層または電子輸送材料層上に形成された陰極側電極とを有する有機発光素子であって、前記有機発光素子に電流を注入する前記陰極側電極にAlにMg、Zn及びLiを添加した合金を用い、さらに前記AlとMgの総量のうちAlの量を20%～50%とすることを特徴とする有機発光素子。

【請求項3】陰極側電極の上部にAu、PtまたはPdからなる層を設けたことを特徴とする請求項1または2記載の有機発光素子。

【請求項4】陰極側電極内にAu、PtまたはPdを添加したことを特徴とする請求項1または2記載の有機発光素子。

【請求項5】Au、PtまたはPdからなる層の厚みが0.2ミクロン以上であることを特徴とする請求項3記載の有機発光素子。

【請求項6】陰極側電極を覆う保護層を付加したことを特徴とする請求項1または2記載の有機発光素子。

【請求項7】基板がアルミニウム、銅、鉄、ステンレス、ガラス、セラミックプラスチックであり、その上部にイオン化ポテンシャルの小さい材料層を形成したことを特徴とする請求項1または2記載の有機発光素子。

【請求項8】基板と、前記基板上に形成された陽極側電極と、前記陽極側電極上に形成された有機材料からなるホール輸送材料層及び電子輸送材料層と、前記ホール輸送材料層または電子輸送材料層上に形成された陰極側電極とを有する有機発光素子であって、前記ホール輸送材料層と前記電子輸送材料層の間に前記ホール輸送材料と前記電子輸送材料の混合層を形成したことを特徴とする有機発光素子。

【請求項9】ホール輸送材料層及び電子輸送材料層の厚みが100オングストローム～400オングストロームであり、ホール輸送材料と電子輸送材料の混合層の厚みが50オングストローム～500オングストロームであることを特徴とする請求項8記載の有機発光素子。

【請求項10】少なくとも陰極側電極と電子輸送材料層の間に前記陰極側電極材料と前記電子輸送材料の混合層を形成したことを特徴とする請求項8記載の有機発光素子。

【請求項11】少なくとも陰極側電極とホール輸送材料層の間に前記陰極側電極材料とホール輸送材料の混合層を形成したことを特徴とする請求項8記載の有機発光素子。

【請求項12】基板と、前記基板上に形成された陰極側電極と、前記陰極側電極上に形成された有機材料からなるホール輸送材料層及び電子輸送材料層と、前記ホール輸送材料層または電子輸送材料層上に形成された陰極側電極とを有し、前記ホール輸送材料層と前記電子輸送材料層の間に前記ホール輸送材料と前記電子輸送材料の混合層を形成した有機発光素子の製造方法であって、前記混合層を共蒸着法により形成したことを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機材料を用いた発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機材料を用いた発光素子に関する研究は既に過去20年以上前から発表されており、アントラセンが発光材料として用いられている。このアントラセンは、アントラセンに電流を注入すると、電子とホールの再結合が生じ、この再結合によって発光させている。

【0003】また従来の発光素子に比べてその優れた特性をあげるならば、その製造方法の容易さで単純な蒸着プロセスのみでデバイスが出来ること、さらに特性の優れていることで、面発光の自己発光素子であり、かつ発光輝度が高く均一性の高いことが特徴となっている。さらに高輝度光源でかつ、その発光効率が大きいことで電力効率で数パーセントにも達すること等があげられる。

【0004】しかし、実用の観点から見るとその発光素子の寿命は非常に短く、実用レベルには達していなかった。上記のように寿命の短さを生み出す素子の劣化原因の一つに電子を注入するための電極の酸化が挙げられるが、この電極の酸化に依る原因が最も大きいと考えられる。素子に電流を注入する（特に有機材料に電子を注入する）ためには仕事関数の小さい電極材料が必要となる。ここで、一般的に仕事関数の小さい材料として、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属があげられるが、これらの金属材料はいずれも大気中では不安定な材料であり、従ってこの不安定性が素子の寿命に悪影響につながっている。その中でも特に、マグネシウム-銀の合金が比較的良好な素子特性を示すことが分かったが、この材料でも素子寿命に関しては実用化のレベルには達していない。

【0005】また、安定性を旨としてその後さまたげな金属が電極として検討されてきており、今までに発表された電極材料を列挙すると、Mg、Mg-Ag、In、

Mg-In, Ca, Al, 等単体金属あるいはそれらの合金が含まれる。これらの材料の選択の基準としては、空气中で安定でかつ電圧上昇を招かずに、いかにして効率的に電流注入が出来るかに注意が払われてきた。その後さらに改良された電極材料としてアルミニウムリチウムの合金が発表された。

【0006】しかしこの電極を用いることによって駆動電圧は下がったが、発光素子の寿命に関してはやや寿命が長くなった程度でやはり実用化のレベルには至っていない。

【0007】さらに発光素子の劣化原因の一つに、ホールと電子との結合による有機材料の分解があげられる。これは発光メカニズムそのものに起因するものでありその劣化の防止をどのようにするかは発光素子の実用化の最も大きな課題としてあげられる。

【0008】有機材料は一般的に無機材料に比べて劣化は大きいのが普通であり、そのまま同一条件で寿命を直接比較するわけには行かない。その劣化機構を調べて適切な使用方法を取ることに劣化を少なくすることが求められる。さらに有機材料はその材料の多様性から研究の範囲が広くなり、特性あるいは機能の面では大幅に広がったが、発光寿命を改善するための努力は開花が至っていないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】図4は、従来の発光素子の電極の酸化による電極劣化度合いを示したものであり、作成した電極のイオン化ポテンシャル(電子の出やすさ)を表し、数値の小さい方が電極として有効に作用する)の変化を示す。

【0010】図4において、(1)は最も標準的な電極材料として用いられているMg電極の特性を示したものであり、電極の表面(空气中に接する側)の電極の作製直後のイオン化ポテンシャルの時間変化を示す。Mg金属単体の電極の場合は、電極作製直後から劣化が始まり30分以内ですでにイオン化ポテンシャルは飽和に近づく。その結果、素子を動作させたとき、イオン化ポテンシャルの増加とともに動作電圧が上昇して行くことがわかる。

【0011】図4において、(2)は有機材料との界面、金属電極と有機材料との境界面のイオン化ポテンシャルの時間変化で、表面よりは時間遅れがあるがやはり変化して行くことがわかる。なお、この測定は有機材料と電極界面との境界面を電極を剥離した状態で測定している(電極膜厚は1500Åでの測定値)。

【0012】有機発光素子の寿命を決定する要因のなかで特に電極の安定性は重要である。従来特性が良く知られているMg-AgあるいはAl-Li金属を用いた電極は時間の経過とともに大気中の水分あるいは酸素と反応して素子の特性を劣化させる。

【0013】そこで本発明は上記課題を解決することを

目的とし、特に酸化等により劣化の生じない寿命の長い有機発光素子を提供することを目的とする。

【0014】また有機発光素子の寿命を決定する要因のなかで特に電流を光に変換するための直接変換部分の発光材料およびその構造が重要になる。具体的には電子の励起部となりホールと電子の再結合部分となる部分の劣化を防止することは特に重要である。有機材料で構成される励起部は一般には単分子間あるいは数十分子間の距離でありその再結合部の劣化を防止することが有機発光素子の実用化の鍵となる。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は有機発光素子の劣化に最も大きな影響を考えている電極を、改善するもので、電極の劣化の原因を電極材料面から取り除く。そのための手段として、電極材料を材料表面で複合化して2種類以上の金属を用いて合金化するあるいは層状化して重ねて、それぞれの金属材料の特性を生かして用いる。

【0016】その際の電極材料の選定の根拠として、一つは仕事関数の小さい電極材料を、さらにもう一つは大気中の水分、酸素を電流注入界面に達しないように侵入を防止する機能を持たせるものである。

【0017】もう一つの方法として、素子の構成方法を従来の形から変えて、金属電極部分が表面に出ない構造とするものである。

【0018】また本発明は有機発光素子の劣化に最も大きな影響を与えている、ホールと電子との再結合部となる領域において結合領域の幅をもたせて数分子から数百分子に広げることによって、発光素子の寿命をのびすことを可能としたものである。

【0019】さらに電極と有機材料との結合力はファンデルワールス力で結びついているだけで弱いのが一般的であり、一方通常の金属間の結合は相互拡散等ファンデルワールス力に比べて非常に大きい。そこでその結合力を補うために相互の組成を混合させることによって補う。

【0020】

【作用】有機発光素子の電極に二元素あるいは三元素合金を用いることにより、従来は電極の剥離等で発光素子としての信頼性に欠けたため実用化に至っていなかったものの寿命を長くすることができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例における発光素子について図面を参照しながら説明する。

【0022】(実施例1)図1は、本発明第1の実施例における有機発光素子の構造断面図を示したものである。図1において、ガラス基板11上に酸化インジウム酸化スズいわゆるITO電極12を陽極側電極として設け、その上に有機材料ホール輸送材料13、電子輸送材料14を蒸着法あるいは浸漬法あるいはスピンコート法

でそれぞれ設け、さらにその上に電極15を電極として設ける。電極の材料としては、二元合金または三元合金を用いており、本実施例では特に好ましい材料としてA1Zn合金またはMgA1Zn合金を用いている。また、A1とMgを用いた場合、A1とMgの重量のうち、A1成分が20%～50%であることが望ましい。

【0023】また、電極の作成方法は蒸着あるいはスパッタリング法での作製が最も容易であり本実施例においても蒸着法を用いて作成した。

【0024】さらに、有機材料に電流を注入するための仕事関数の小さい金属として、アルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、さらにアルカリ土類金属としてマグネシウム、アルミニウム、カルシウム等を用いる。

【0025】次に、本実施例の発光素子の特性を図2を参照しながら説明する。図2において、(1)は電極材料の空気と接する表面のイオン化ポテンシャル(仕事関数、電子の出しやすさを示し、数値の小さい方が電極として有効に作用する)の時間変化であり、(2)は有機材料と電極との境界面の値の時間変化を示したものである。図2から明らかなように、本実施例の電極材料は空気に接する表面はやはり酸化によってイオン化ポテンシャルの増加を招くが、本実施例による電極組成は内部への酸化を防止して境界面のイオン化ポテンシャルの増加は無い。

【0026】特にイオン化ポテンシャルの小さい材料に付加する他の金属の選択基準として作成膜の組成が緻密で内部の保護効果(電極内部への酸化を防止する)が大きい材料として、金、白金パラジウムが有効である。さらにこの金属が有効に機能を発揮するための最低膜厚が存在し、0.2ミクロンが効果を発揮するための最低膜厚で、それ以下の膜厚では電極材料への拡散あるいは大気中の酸素水分が透過するために効果が薄れる。

【0027】さらに金、白金、パラジウム等の貴金属以外にもアルミニウム、鉄、ステンレス、銅等の一般的な金属も膜厚を厚く取ることによって同等の機能を持つことを確認した。なお、その膜厚を厚くすることは膨張係数等の不一致を招くために電極の剥離の問題が生じることに注意しなければならない。

【0028】また、図3に示す発光素子構成も寿命の長期化に有効である。図3において、31は熱伝導が良くさらに空気中の酸素水分を遮断する機能を有する材料で構成される。そのような機能を持つ材料として、アルミニウム、鉄、銅、ステンレス、等の基板材料を用いそのうえにイオン化ポテンシャルの小さい電極材料32を設ける。さらに有機材料ホール輸送材料33、電子輸送材料34、透明電極35を構成し、素子保護膜36を設ける。

【0029】図3において、基板を金属にしたが、金属以外のプラスチック、セラミック等もガスの透過性の低

い材料を用いるならば使用可能である。

【0030】具体的には、電極15としてMgを500オングストローム以上用いて、Mg電極の上に酸素、水分を通さない材料として金Au、白金Pt、パラジウムPdを1000オングストローム以上設ける。

【0031】これらの電極は蒸着あるいはスパッタリングのいずれの方法によって作成しても良い最初にはマグネシウムMgを設けてその上に金、白金、あるいはパラジウムの金属を設ける代わりにMgと他の金属は同時に作成しても良い。

【0032】(実施例2)図5に本発明第2の実施例における有機発光素子の構成断面図を示す。ガラス基板11上に酸化インジウム酸化スズのいわゆるITO電極12を設け、その上に有機材料ホール輸送材料13、電子輸送材料14を蒸着法あるいは浸漬法あるいはスピコート法で作製して、そのうえに電極15を設ける。電極の作成方法は蒸着あるいはスパッタリング法での作成が最も容易であり本発明でも蒸着法を用いて作成した。

【0033】有機材料に電流を注入するための電極として仕事関数の小さい金属を用いて具体的には、アルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、さらにアルカリ土類金属としてマグネシウム、アルミニウム、カルシウム等を用いる。さらにその合金を用いる。

【0034】図5の構造において発光部は、有機ホール輸送材料をITO基板上に蒸着し、さらにその上に電子輸送材料を蒸着して、その境界面でPN接合面を形成し発光させる。ホール輸送材料と電子輸送材料の一面を互いに混合させて層をもった構造を取り、図8に示す本実施例の構成では混合層は電子輸送層とホール輸送層との混合比をそれぞれ50%ずつ取る。

【0035】ここで混合層の作製方法はいわゆる共蒸着法で作製する。共蒸着層の厚みは特性に大きな影響を与え、厚すぎれば層全体に電子あるいはホールを供給できなくなり効率は低下する。逆に薄すぎる場合にはその混合層を設けた効果は低く従来の発光素子と同一で変わらない。

【0036】図5の素子構造において共蒸着層の厚みを50オングストロームから1000オングストロームと変えてその特性を調べた結果、50オングストロームから250オングストロームの範囲が最も有効であった。また電子輸送層及びホール輸送層そのものは1000オングストロームから4000オングストロームが望ましい。

【0037】混合層の厚みは発光素子特性にとって重要な設計要素となる。通常の半導体と対比するならば有機発光素子の従来の構造はPN接合面においてステップ状の接合面を形成するものである。電子とホールの結合は無機材料の半導体素子においては、電子の拡散領域が広い場合にステップ状の接合面では問題は無かった。一方有機発光素子の接合面はホールと電子の再結合領域にお

いてその拡散長が小さいため、通常数分子程度の領域しかないため、その結合領域の分子の劣化が大きい。

【0038】無機半導体素子の傾斜型の不純物ドーピングに対応した構造を、有機発光素子に取ることによって発光領域の拡大が可能となる。有機発光素子において空乏層の厚みは通常数300オングストローム程度であり、その中で50オングストローム程度の再結合領域が存在する。今再結合領域を空乏層全体に平均的に与えらば、単純計算で5倍の寿命が期待出来る。

【0039】本発明の有効性を示すために図6に混合層を設けた場合の発光効率と混合層の厚みとの関係を示す。図6は全体の有機材料の厚みを1000オングストロームに取ってその中の混合層の厚みを示す。実験結果は混合層の厚みを全体が1000オングストロームに取った場合に250オングストローム迄は一定の効率を示すことが判った。これは従来の発光領域50オングストロームの5倍の厚みに相当する。

【0040】また有機材料と金属材料との界面は通常いわゆるファンデルワールス結合力で結びついている。一般にこの力は小さいため、金属ははがれやすい。應振係数の違いなどで応力がかかった場合には金属電極が剥離する。そこで金属電極を強固に有機材料に付着するために、両方の材料が互いに混合した領域を作ることによって付着力を増大させることが可能となるので望ましい。また、有機材料と電極材料を共蒸着することによって混合膜の作製が可能となる。さらに、ITO透明電極と有機材料にも同一のことが実現して基板への付着力も増大させることが可能となる。

【0041】

【発明の効果】本発明の電極構成によって従来の電極構成では、素子寿命が最も低い場合は数分程度で最も長い場合でも300時間程度であったものが、2000時間以上に増加させることが可能となった。

【0042】また本発明の発光素子構造をとることによ*

*つて、発光領域を単一の平面から三次元へと拡大させることが可能となったため、従来の寿命特性の短いことが実用化の課題となっていたが、本発明の構造を取ることによって発光領域の発光密度を下げることによって5倍以上の素子寿命特性を実現することが可能となった。有機発光素子の応用範囲は非常に広く単純な平面の光源から始まり、平面型の自己発光フルカラーディスプレイ迄の広い応用範囲が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明第1の実施例における発光素子の構成断面図

【図2】本発明第1の実施例における発光素子の特性を示す図

【図3】本発明第1の実施例における発光素子の構成断面図

【図4】従来の発光素子の特性を示す図

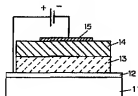
【図5】本発明第2の実施例における発光素子の構成断面図

【図6】本発明第2の実施例における発光素子の発光効率と混合層の厚みとの関係を示す図

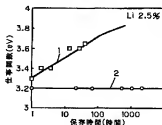
【符号の説明】

- 11 ガラス基板
- 12 ITO透明電極
- 13 ホール輸送材料
- 14 電子輸送材料
- 15 金属電極
- 16 混合層
- 31 素子基板
- 32 電極材料
- 33 ホール輸送材料
- 34 電子輸送材料
- 35 透明電極
- 36 素子保護膜

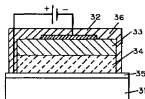
【図1】



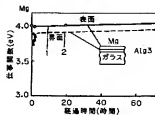
【図2】



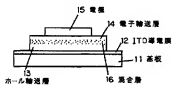
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

